

**ETCHING METHOD AND WASHING METHOD FOR SEMICONDUCTOR WAFER**

**Patent number:** JP4130100  
**Publication date:** 1992-05-01  
**Inventor:** SAKON TADASHI; OTSUKA SUSUMU; TANIGAWA KEIICHI; TAKAHASHI HIROYUKI  
**Applicant:** NIPPON STEEL CORP; DAIDO KAGAKU KOGYO  
**Classification:**  
- international: **C30B33/10; C30B33/00; (IPC1-7): C30B33/10**  
- european:  
**Application number:** JP19900250103 19900921  
**Priority number(s):** JP19900250103 19900921

Report a data error here

**Abstract of JP4130100**

**PURPOSE:** To prevent the surface of a semiconductor wafer from being contaminated with metals by adding a chelate agent which reacts with a trace amt. of metallic contaminants contained in an etching liquid and washing liquid or a complexing agent to the etching liquid and washing liquid, at the time of etching or washing the semiconductor wafer. **CONSTITUTION:** The non-ionized ultrafine particulate metals, such as Fe and Cu, exist in a trace amt. in acidic aq. solns. and org. solvents, and therefore, the surface of the semiconductor wafer is liable to be contaminated by these metals at the time of etching or washing the semiconductor wafer with an aq. hydrofluoric acid soln. or washing the wafer with an aq. hydrochloric acid soln., etc., or washing and etching the wafer or washing the wafer with the org. solvent, such as metachloroethylene. The chelate agent and complexing agent forming the chelate compd. and complex compd. with the above-mentioned metallic impurities, such as Cu and Ni, are added to the washing liquid consisting of the org. solvent, the etching liquid consisting of the aq. acidic soln. and the washing liquid in this case., by which the contamination of the surface of the semiconductor wafer by the impurity metals is prevented.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-130100

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 30 B 33/10

識別記号 庁内整理番号  
7158-4G

⑬ 公開 平成4年(1992)5月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体ウェハのエッチング方法および洗浄方法

⑯ 特 願 平2-250103

⑰ 出 願 平2(1990)9月21日

⑱ 発 明 者 佐 近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鉄所内  
⑱ 発 明 者 大 塚 進 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会社光製鉄所内  
⑱ 発 明 者 谷 川 啓 一 神奈川県相模原市淵野辺2丁目15-10 大同化学工業株式会社東京研究所内  
⑱ 発 明 者 高 橋 弘 之 神奈川県相模原市淵野辺2丁目15-10 大同化学工業株式会社東京研究所内  
⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
⑲ 出 願 人 大同化学工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号  
⑳ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

半導体ウェハのエッチング方法および洗浄方法

##### 2. 特許請求の範囲

- (1) 酸性水溶液をエッチング液として半導体ウェハをエッチングするに際し、該半導体ウェハの表面あるいは該エッチング液に存在する金属汚染物質とキレート化合物または錯化合物を形成するキレート剤または／および錯化剤を該エッチング液に添加したエッチング溶液でエッチングすることを特徴とする半導体ウェハのエッチング方法。
- (2) 有機溶剤を洗浄液として半導体ウェハを洗浄するに際し、該半導体ウェハの表面あるいは該洗浄液に存在する金属汚染物質とキレート化合物または／および錯化合物を形成するキレート剤または／および錯化剤を該洗浄液に添加したエッチング溶液でエッチングすることを特徴とする半導体ウェハの洗浄方法。
- (3) 洗浄液が酸性水溶液であることを特徴とする請求項2に記載した半導体ウェハの洗浄方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は、半導体ウェハ製造工程や電子デバイス製造工程において、半導体ウェハ表面への金属系不純物の付着を防止することを特徴とする洗浄方法あるいはエッチング方法に関する。

###### 従来の技術

近年、デバイスの高集積化に伴って、その基板となる半導体ウェハの表面をより一層清浄化する事が強く望まれている。

一般に電子デバイス製造用の半導体ウェハは、円盤状に切出された後、研磨、洗浄などの諸工程を経て清浄・平滑な表面をもつ製品となる。最終製品表面に遷移金属等の金属系不純物が存在すると、デバイス製造時に結晶欠陥や不純物準位などが形成され、その結果、該ウェハ上に形成されたデバイスの電気的特性が劣化したり、時には正常に作動しないなどの問題を生ずる。このような遷移金属等の金属系不純物による半導体ウェハの汚染は、洗浄やエッチングを多用するデバイス製造

工程でも起こり、同様の問題を引き起こす。このため、半導体ウェハ製造工程や電子デバイス製造工程において使用される薬品類には、金属系不純物の極めて少ないE1グレードと言われるものが使用される。しかし、このような高純度の薬品類を使用し、かつ器具類を十分に洗浄する等の注意を払っても、洗浄後の半導体ウェハ表面から金属系不純物が検出されたり、半導体ウェハを高温で熱処理することによって結晶欠陥が発生したりすることがある。

半導体ウェハの洗浄方法やエッチング方法についてはその目的に応じて種々のものが提案され、工業的に利用されている。例えば、ウェハの酸性洗浄液としては、塩酸・過酸化水素混合水溶液、弗酸水溶液、硫酸・過酸化水素混合水溶液、塩酸水溶液などが、有機溶剤系洗浄液としては、塩化メチレン、イソプロピルアルコール、メタノールなどがある。また、エッチング液としては硝酸・硝酸混合水溶液、硝酸水溶液、弗酸水溶液、弗化アンモニウム・弗酸混合水溶液などがある。

新たな汚染が生じない方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段および作用

上述の目的を達成するため、本発明者は有機溶剤の洗浄液、水溶液系のエッチング液および洗浄液について以下の様に考え、さらに種々の実験を行って本発明を完成するに至った。

水溶液中と異なり有機溶剤系洗浄液の場合、FeやCu等の金属系微量不純物は、通常、イオン化しておらず、微粒子酸化物等の状態で分散していると考えられる。このような洗浄液中に半導体ウェハを浸漬すると微粒子が付着してウェハ表面が汚染されるが、これを防止するには何らかの方法で金属系不純物を溶剤に溶解させれば良い。本発明者等はキレート化剤または/及び錯化剤の添加がこのような場合に有効であると考え、実験したところ、第1表に示した如く汚染防止効果が認められた。第1表のNo. 10は0.10 ppmの不純物Feを含むメタクレン中で半導体ウェハを洗浄した場合であって、洗浄後のウェハには1205ngものFe汚染

発明が解決しようとする課題

従来、有機溶剤系洗浄液では、半導体ウェハ表面の有機物系汚染物質を除去することが重要で、有機溶剤からの金属系不純物の付着防止方法については考慮されていなかった。そのため、金属系不純物が混入した有機溶剤系洗浄液を使用して半導体ウェハが金属で汚染されるというトラブルが時として起こることがあった。

エッチング液についても同様のことが言える。すなわち、従来は、目的とする物質を化学溶解することに主眼が置かれており、エッチング液中の金属系不純物が半導体ウェハ表面に付着することを防止する作用をエッチング液に意図的に付与するような努力はなされていなかったのである。また、洗浄液においても特定の金属系不純物によって半導体ウェハ表面が洗浄中に汚染されてしまうことがあった。

本発明は、半導体ウェハを洗浄あるいはエッチングするに際し、該洗浄液あるいはエッチング液中の金属系不純物によって該半導体ウェハ表面に

が生ずる。これに対し上記メタクレンにキレート化剤を添加した第1表のNo. 1では金属汚染が起こらず、キレート化剤添加による汚染防止効果が顕著に認められる。金属系不純物とキレート化合物または錯化合物を形成するキレート化剤または/及び錯化剤の添加による金属汚染防止効果は、第1表のNo. 2～9に示した如く、有機溶剤の種類や不純物金属の種類が変わっても顕著に認められる。

また、本発明者は、上述したキレート化剤または/及び錯化剤の添加が酸性のエッチング液や洗浄液にも有効であると考えて種々の実験を行い、第2表に示したように金属系不純物とキレート化合物を形成するキレート化剤の添加が汚染防止に有効であること確認した。第2表のNo. 1は300ppbの不純物Cuを含む希弗酸中でシリコンウェハを洗浄した場合であって、Cu汚染が起こったために洗浄後のウェハの再結合ライフタイム(大きいほど金属汚染が少ない)は158  $\mu$ secと低い。これに対し上記希弗酸にキレート化剤を添加した第2表

のNo. 2では金属汚染が起らず、キレート化剤添加による金属汚染防止効果が顕著に認められる。No. 9でもキレート化剤添加による汚染防止効果が同様に認められる。また、エッチング液が異なる場合でも同様のキレート化剤添加効果があることはNo. 8とNo. 9との再結合ライフタイムの比較から明らかである。No. 4はアンモニア・過酸化水素溶液で洗浄されたシリコンウェハ（ライフタイム約160  $\mu$ sec）を塩酸・過酸化水素溶液で洗浄した場合であるが、キレート化剤添加の塩酸・過酸化水素溶液で同様に洗浄したNo. 5および8の場合に比較して再結合ライフタイムが小さく、後者にキレート化剤添加による汚染防止効果が認められる。

半導体ウェハ用の洗浄液にキレート化剤を利用して、ウェハ上の汚染金属を除去する試みが公知である（例えば、半導体・電子部品の精密洗浄システム技術集成【1988年、リアライズ社】、p252）。

しかし、これはキレート化剤の水溶液をそのまま用いる方法であって、洗浄液またはエッチング

液にキレート化剤または／及び錯化剤を添加する本発明の方法とは異なる。また、本発明におけるキレート化剤または／及び錯化剤使用の目的は金属汚染の防止なのであって、本発明はこの点においてもウェハ上の汚染金属除去を目的とする先行類似技術と異なる。すなわち、本発明者等は洗浄液またはエッチング液本来の成分による洗浄またはエッチング作用とキレート化剤または／及び錯化剤による金属汚染防止作用とを複合させることによって、半導体ウェハ用の新しい洗浄法またはエッチング法を発明したのである。例えば、純水にキレート化剤のみを添加した洗浄液では、第2表のNo. 7に示した如く洗浄後の再結合ライフタイムが洗浄前と大差なく、洗浄効果を期待できない。これに対し、第2表No. 5および8のキレート化剤添加塩酸・過酸化水素溶液による洗浄では洗浄作用と金属汚染防止作用が現れており、キレート化剤を添加しないNo. 4およびキレート化剤のみのNo. 7に比較して再結合ライフタイムが大きい。

本発明の要旨は、

- (1) 酸性水溶液をエッチング液として半導体ウェハをエッチングするに際し、該半導体ウェハの表面あるいは該エッチング液に存在する金属汚染物質とキレート化合物または錯化合物を形成するキレート剤または／および錯化剤を該エッチング液に添加したエッチング溶液でエッチングすることを特徴とする半導体ウェハのエッチング方法。
- (2) 有機溶剤を洗浄液として半導体ウェハを洗浄するに際し、該半導体ウェハの表面あるいは該洗浄液に存在する金属汚染物質とキレート化合物または錯化合物を形成するキレート剤または／および錯化剤を該洗浄液に添加したエッチング溶液でエッチングすることを特徴とする半導体ウェハの洗浄方法。
- (3) 洗浄液が酸性水溶液であることを特徴とする請求項2に記載した半導体ウェハの洗浄方法である。

本発明において、金属系不純物とキレート化合物または錯化合物を形成するキレート化剤または

／及び錯化剤として、以下に示すものの1種または2種以上を使用することができる。

- (1) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個の酸素が水酸基とカルボキシル基にもとずいたヒドロキシポリカルボン酸類。例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジンコン等。
- (2) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個の酸素が水酸基にもとずいた化合物類。例えば、グルコン酸、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、オルシン、4,2-ピリジリアゾレゾルシン、4,5-ジヒドロキシ-ベンゼン-1,3-ジスルホン酸等。
- (3) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個の酸素のうちの1個の酸素が水酸基にもとずいた化合物類。例えば、トロポロン類、2-ヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノ等。
- (4) アセチルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン等の $\beta$ -ジケトン類。
- (5) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個が窒素であるアミノ基にもとずいたアミン類。例えば、

エチレンジアミン、トリエタノールアミン等。

- (6) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個のうち1個が窒素であるアミノ基で、他の1個が酸素であるカルボキシル基にもとずいたポリアミノカルボン酸類化合物。例えば、エチレンジアミン2酢酸、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)等。
- (7) 金属との反応にあずかるドナー原子の2個のうちの1個の窒素がニトロ基で、他の1個の酸素が水酸基にもとずいた化合物類。例えば、ニトロソアルキル塩等。

本発明におけるキレート化剤または/及び錯化剤の添加量は、これらの添加剤の種類および金属系不純物量により異なるので一概には決められないが、一般には実施例1の第1表に見られるように、0.01重量%程度の添加量でも十分な効果が得られる。添加量の下限はキレート化剤または/及び錯化剤の添加効果があるか否かにより、また添加量の上限は経済性により定まるが、本発明においては0.001重量%~10重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。

汚染量が分析法の検出限界以下でキレート化剤による汚染防止効果が顕著であるのに対し、キレート化剤を添加しない比較例では明らかに金属汚染が起こっている。

#### 実施例2

第2表に示した洗浄液またはエッチング液を用いて直径5インチのN型シリコンウェハを洗浄またはエッチングした。第2表のうち、No. 1~3には塩酸・過酸化水素溶液で洗浄したウェハを、No. 4~7にはアンモニア・過酸化水素溶液で洗浄したウェハを、No. 8~9には約2000Åの厚さの熱酸化膜付きウェハを用いた。塩酸・過酸化水素溶液洗浄、アンモニア・過酸化水素溶液洗浄の条件は以下の通りである。

##### 塩酸・過酸化水素溶液洗浄

組成 36% $\text{HCl}$  : 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$

= 1 容 : 1 容 : 5 容

洗浄温度 80℃

洗浄時間 10分間

洗浄後超純水リンス時間 10分間以上(流水)

キレート化剤または/および錯化剤を添加することを特徴とする本発明の洗浄液またはエッチング液によって半導体ウェハを洗浄またはエッチングすることにより金属系汚染を防止することができる。

#### 実施例1

1000 ppmの各種金属を含む水溶液1ccに $\text{KOH}$ でアルカリ性にしたメタノールを加えて100ccとし、これを各種有機溶剤に混合して第1表に示した所定の金属濃度とした。さらに所定量のキレート化剤または/及び錯化剤を添加して24時間放置した後、シリコンウェハを浸漬して10分間洗浄した。ウェハの金属汚染レベルを以下の方法で測定した。乾燥後のシリコンウェハを、硝酸と弗酸の混酸で表面から1μmの深さまで溶解して、ウェハ表面の金属系汚染物質を混酸中に回収した。混酸を揮発させた残渣に希硝酸を加えて再溶解し、フレイムレス原子吸光分析法により分析した。分析結果を第1表にまとめて示す。

キレート化剤を添加した本発明の方法では金属

##### アンモニア・過酸化水素溶液洗浄

組成 28% $\text{NH}_4\text{OH}$  : 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$

= 1 容 : 1 容 : 5 容

洗浄温度 80℃

洗浄時間 10分間

洗浄後超純水リンス時間 10分間以上(流水)

第2表の条件で洗浄またはエッチングした後、超純水中で5分間以上の流水洗浄を2回行い、スピンドライヤーにより乾燥させ、酸化炉にて1000℃で25分間のドライ酸化を行い、表面に約280Å厚さの酸化膜を形成させ、マイクロ波反射法により再結合ライフタイムを測定した。この方法で測定される再結合ライフタイムは、金属汚染量が増加すると小さな値になることが確認されている。なお、試験に供されたシリコンウェハの再結合ライフタイムは、塩酸・過酸化水素溶液洗浄ウェハで約750 μsec、アンモニア・過酸化水素溶液洗浄ウェハで約180 μsec、および酸化膜付きウェハで約800 μsecである。

第2表に再結合ライフタイムの測定結果をまと

めた。キレート化剤を添加した本発明の方法では、いずれも、対応する比較例に比べて再結合ライフタイムが大きくなっており、キレート化剤による汚染防止効果が顕著である。

(以下余白)

第 1 表

No	有機溶剤	添加金属量 ppm	キレート剤添加量 wt%	錯化剤添加量 wt%	金属汚染 ng/cm <sup>2</sup>	区 分
1	メタクレ ン	Fe 0.10	メタノール 0.2	無添加	ND	本発明例
2	メタクレ ン	Ni 0.05	0-フェノール 0.1	無添加	ND	本発明例
3	メタクレ ン	Cu 0.01	無添加	グルコン酸 0.5	ND	本発明例
4	メタノール	Fe 0.05	カテコール 1.0	無添加	ND	本発明例
5	メタノール	Ni 0.02	EDTA 0.5	無添加	ND	本発明例
6	メタノール	Cu 0.01	2,2-EEPA 0.1	無添加	ND	本発明例
7	メタクレ ン	Fe 0.001	EDTA 0.01	無添加	ND	本発明例
8	メタクレ ン	Fe 0.05	グルコン酸 10.0	無添加	ND	本発明例
9	メタクレ ン	Co 0.05	カテコール 0.1	グルコン酸 0.1	ND	本発明例
10	メタクレ ン	Fe 0.10	無添加	無添加	1205	比較例
11	メタクレ ン	Fe 0.001	メタノール 0.0005	無添加	ND	比較例
12	メタノール	Fe 0.05	無添加	無添加	880	比較例
13	メタクレ ン	Fe 0.001	無添加	無添加	8.5	比較例

ND:検出されず

第 2 表

No	区 分	溶 液	添加金属 ppm	キレート剤添加量 wt%	エッチング 時間 μsec	考 察
1	エッチング	1wt%硝酸 2分浸漬	Cu 300	無添加	158	比較例
2	エッチング	1wt%硝酸 2分浸漬	Cu 300	2,2-EEPA 0.1	987	本発明例
3	エッチング	1wt%硝酸 2分浸漬	Cu 1.0	0-フェノール 0.01	1050	本発明例
4	洗浄	塩酸過水 10分	無添加	無添加	752	比較例
5	洗浄	塩酸過水 10分	無添加	カテコール 0.01	1104	本発明例
6	洗浄	塩酸過水 10分	無添加	EDTA 0.001	1019	本発明例
7	洗浄	純水 10分	無添加	2,2-EEPA 0.1	196	比較例
8	エッチング	BHF 4分	Ni 10	無添加	505	比較例
9	エッチング	BHF 4分	Ni 10	EDTA 0.1	817	本発明例

発明の効果

本発明によれば、半導体ウェハを洗浄あるいはエッチングするに際し、洗浄液またはエッチング液中の金属系不純物によって半導体ウェハ表面が汚染されること防止することができる。本発明は清浄度の高い半導体ウェハを製造したり、信頼性の高い高品質な電子デバイスを製造したりする際に有用である。

代理人弁理士 井 上 雅 生

